

Searching PAJ

1/1 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-086717

(43)Date of publication of application : 14.07.1981

(51)Int Cl.

B29D 3/00
// B29F 1/10

(21)Application number : 54-165156

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.12.1979

(72)Inventor : OCHIUMI MASAHIRO
NAKAJIMA YOSHIRO

(54) EXTRUSION OF METAL JUNCTION PLASTIC MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the firmly bonded, titled molded article by a method wherein after the surface of a metallic body is covered with a copolymer (graft) composed of olefin and an unsaturated carboxylic acid derivative, it is fixed in a metallic mold and polyolefin is extruded.

CONSTITUTION: A metallic body (example: aluminum foil, etc.) is covered with olefin (example: ethylene, propylene, etc.) and unsaturated carboxylic acid or its derivatives [example: (meta) acrylic acid, maleic anhydride, etc.] and this is inserted into a metallic mold and then, fixed on the metallic mold wall and thereafter, polyolefin is extruded. The heat possessed by the polyolefin extruded in a metallic mold melts partially the surface of a denatured polyolefin of a laminate of the previously inserted metal and the denatured polyolefin, thus, polyolefin and the denatured polyolefin are firmly bonded. As mentioned in the above, a laminated molding firmly bonded with polyolefin and a metal is prepared efficiently through the mediation of a denatured polyolefin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—86717

⑤ Int. Cl.³
B 29 D 3/00
// B 29 F 1/10

識別記号

庁内整理番号
7224—4F
7327—4F

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月14日

発明の数[°] 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 金属を接合したプラスチック成形品の射出成形方法

① 特 願 昭54—165156

② 出 願 昭54(1979)12月19日

⑦ 発 明 者 落海雅英

四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社樹脂開発研究所内

⑧ 発 明 者 中島嘉郎

四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社樹脂開発研究所内

⑨ 出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

⑩ 代 理 人 弁理士 古川秀利 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

金属を接合したプラスチック成形品の射出成形方法

2. 特許請求の範囲

オレフィンと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体またはグラフト共重合体で金属体表面を被覆し、これを射出成形用金型内に設置してしかるのちポリオレフィンを射出成形することを特徴とする金属を接合したプラスチック成形品の射出成形方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、金属を接合したプラスチック成形品を成形する方法に関するものである。

ポリオレフィンは本来化学的に安定であり優れた機械強度、広汎な加工方法をとる、比較的安価なことから、多くの用途に供されている。しかし他方、化学的に安定であるという特質のために塗装、印刷、接着などが困難で、用途に制限をうけている面も多い。近年、特に自動車部品、家電

部品など(たとえば自動車計器盤のパネル、家電部品のハウジング)に使われる成形品では、銘板とり付けなどの表面装飾を目的に、また金属板、箔などを成形品表面に接着させる用途の要求や、強度補強、電極用端子ネジ穴とり付けなどを目的に金属部材を成形品表面、内部に組込んだ成形品の要求が高まっている。こういった要求に対し一部では、金属を金型内に挿入し、しかるのちにポリオレフィンを射出成形する方法がこころみられている。できあがった成形品は、金属と樹脂の界面での接着強度は殆んどなく、単に機械的な形状による付着を期待するものであり、実際の用に供しうる成形品を期待することは困難であつた。またある一部では、ポリオレフィンの成形品表面を火炎処理、化学処理、コロナ放電処理などで活性化し、しかるのちに接着剤を用いて、金属を貼り付ける方法、金属メッキをする方法などがこころみられている。これらの方法は、一般に工程が繁雑であり、また仕上がり、接着強度の面で充分に満足しうる成形品を得ることは困難であつた。たと

えば、薬剤用容器に用いた場合、金属とポリオレフィンの接合が完全でないためにその部分を通して薬剤がにじみ出すおそれがあり、腐蝕性あるいは有害性薬剤容器や、バッテリー外観容器などは特に問題であつた。

本発明の目的は以上の如き現況において、強固に接着したポリオレフィンと金属の一体成形品を得ることにある。本発明の他の目的は、前記接着良好な積層物を射出成形することにより、効率良く製造する方法を提供することにある。

不飽和カルボン酸または、その誘導体で変性されたポリオレフィンが、金属と加熱加圧で強固に接着することに着目し、また該変性ポリオレフィンとポリオレフィンの相溶性は損なわれないことに着目し、鋭意検討の結果、本発明に至つたものである。

すなわち、本発明は、金属体の表面を、オレフィンと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体あるいはグラフト共重合体で被覆をし、これを金型内に挿入して金型壁面に固定してしかる

- 3 -

しては、カルボキシル基もしくはその誘導基を分子中に結合したポリオレフィンが用いられ、オレフィンと不飽和カルボン酸またはその誘導体とを共重合しあるいはポリオレフィンに不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト重合することによつて得られる。

不飽和カルボン酸としては、たとえばアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などであり、またその誘導体としてはこれらの酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩などである。たとえば無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸グリシジル、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、メタクリル酸ナトリウム、などである。

好ましくは、(1)エチレンと不飽和カルボン酸化合物のランダム共重合体、(2)エチレン、不飽和カルボン酸化合物および不飽和カルボン酸エステルの三元ランダム共重合体、または、(3)ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重

- 5 -

のちポリオレフィンを射出成形することを特徴とし、強固に接着した金属体とポリオレフィンの積層成形品を得ることができる射出成形方法を提供するものである。

本発明におけるポリオレフィンとは、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重合体もしくは、前記 α -オレフィンの3種以上からなる共重合体、あるいは、前記 α -オレフィンと少量のジエン、たとえばブタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどの共重合体あるいは、エチレンと30モル%以下の酢酸ビニルなどビニルエステルとの共重合体、およびそのケン化物などである。

本発明で使用する前記ポリオレフィンは、後述の金属体を予め被覆する変性ポリオレフィンを得るための原料としても、もちいられる。

金属体を被覆するための変性ポリオレフィンと

- 4 -

合体等のポリオレフィンに不飽和カルボン酸化合物をグラフト重合した重合体、あるいは、これ等を1価または2価の金属イオンでケン化または中和した重合体が用いられる。

一般に、不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は0.1~15重量%が好ましく、ケン化または中和する金属イオンとしては、Na, K, Ca, Znがあり、使用量は、酸当量5~100%程度である。

上記モノマーをポリオレフィンにグラフトまたは、共重合する方法には、公知の種々の方法がとれる。一つの方法としては、モノマーを溶媒の存在下または非存在下で、ラジカル開始剤を添加してまたは添加せずに、高温で加熱グラフト反応させることによつて得られる。また別の方法ではエチレンの高圧重合においてモノマーを共重合させる方法が公知である。ポリオレフィンは全部が変性されていても、一部が変性されており、変性されていないポリオレフィンで希釈されたものであつてもよい。変性されたポリオレフィン中のカル

- 6 -

ボン酸又はその誘導体の量は、ポリオレフィンに対し、0.01~15重量%以内に調整することが好ましく、それ以上の含量になると変性ポリオレフィン自体の機械的強度などに悪影響が著るしい。

前記変性ポリオレフィンに、軟質材料を組成物中に40重量%以下の割合で配合することにより、更に接着性の優れた、変性ポリオレフィンが得られることが知られており、この技術を適用することも好ましい態様である。

軟質材料としては、エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ブタジエンゴムなどが好ましいとされている。

本発明における金属としては、未処理の鋼又は各種表面処理鋼たとえば、リン酸処理、クロム酸処理などの化学処理、電解メッキ処理、溶融メッキ処理などがあげられる。さらにアルミニウム、銅、ステンレスなどを用いることもできる。

本発明において予め金属と変性ポリオレフィンとを被覆する方法としては、種々の公知の方法がとれる。すなわち変性ポリオレフィンをその融点以

- 7 -

る。(挿入にあたつてはたとえば該被覆物を金型壁に両面テープで固定するなどの方法が工夫しえるが特に限定されるものではない。)しかるのちに、金型を閉じて、前記ポリオレフィンを金型内に射出する。この際、金型内に射出されたポリオレフィンがもっている熱が、予め挿入された、金属と変性ポリオレフィン被覆物の変性ポリオレフィンの表面を部分的に熔融することが必要であり、それによつてポリオレフィンと変性ポリオレフィンが強固に接着するのである。したがつて極めて低温でポリオレフィンを射出することなどは好ましくないといえる。本発明により、従来困難であつた、ポリオレフィンと金属が相互に強固に接着した被覆成形品を、変性ポリオレフィンを介在させることで、効率良く得られるようになった。

以下に実施例を示す。

実施例 1.

無水マレイン酸でグラフト変性されたポリプロピレン(無水マレイン酸グラフト量0.5重量%)を0.1mmの厚さで、0.5mmの厚みのアルミニウム

- 9 -

上に加熱し、熔融状態となつた変性ポリオレフィンを金属に圧着する方法、あるいは、有機溶媒または水に溶解あるいは分散せしめて塗布する方法等が用いられる。

好ましくは、有機カルボン酸の一部を中和またはケン化して親水性を付与した重合体を水に溶解または懸濁して塗布、乾燥することによつて金属を被覆する。

本発明においては、変性ポリオレフィン、ポリオレフィンに必要に応じて、各種添加剤、たとえば酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、染料、難燃剤、発泡剤および各種無機フィラー、たとえば、ガラス繊維、タルク、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、クレー、シリカ、マイカ、硫酸バリウムなどを、10重量%程度まで含有させることができる。

本発明の射出成形方法は、特に限定されたものでなく、ごく通常の射出成形機でもよい。射出成形機の金型内へ、金属と変性ポリオレフィンを予め積層させた積層物を、挿入することが必要であ

- 8 -

箱の片面に積層した。積層は電気プレスを用い温度200℃圧力40kg/cm²5分間圧着することにより実施した。

この板状積層物を80mm×80mmの大きさに切り、東芝機械製90mm射出成形機の金型内面に固定した。固定の方法は積層板のアルミニウム箔面に両面テープをつけ金型壁面にはりつける方法をとつた。その後ポリプロピレン(MFR3)を樹脂温280℃射出圧500kg/cm²で射出成形し4mm厚みで80mm×80mmの大きさの板状成型品を得た。ほと中央部の表面にアルミニウム箔が強固に接着した成型品を得た。接着強度を測定したところ、8kg/cm²であつた。

実施例 2.

実施例1でもちいた、変性ポリプロピレンのかわりに、変性ポリプロピレン80部、EPR(エチレン-プロピレングム)20部をブラベンダーで充分熔融混練したものを用い、実施例1と同様の実験をおこなつた。得られた成型品のアルミニウム箔接着強度は7kg/cm²であつた。

- 10 -

実施例 3.

実施例2でもちいた、射出用ポリオレフィンであるポリプロピレンのかわりに、ポリオレフィン熱可塑性エラストマー（三菱油化サーモラン2920）をもちい、実施例2と同様の実験を樹脂温度50℃でおこなった。得られた成形品のアルミニウム箔接着強度は、5 Kg/cmであつた。

実施例 4.

実施例1でもちいた変性ポリプロピレンのかわりにアイオノマー（メタアクリル酸-エチレンコポリマーの亜鉛部分塩タイプ）をもちい、射出用ポリオレフィンとして、低密度ポリエチレン（MFR5）を用い、実施例1と同様の実験を樹脂温度300℃でおこなった。得られた成形品のアルミニウム箔接着強度は4 Kg/cmであつた。

実施例 5.

実施例1でもちいた、変性ポリプロピレンのかわりに、無水マレイン酸グラフト変性高密度ポリエチレン（無水マレイン酸グラフト量0.8重量%）をもちい、射出用ポリオレフィンとして、高密度

ポリエチレン（MFR5）をもちい、実施例1と同様の実験を樹脂温度50℃でおこなった。得られた成形品のアルミニウム箔接着強度は5 Kg/cmであつた。

実施例 6.

第1図に示す形状の電極端子（真鍮製）をアイオノマーラテックス（エチレン-メタアクリル酸共重合体のNa塩水性懸濁液）に浸漬した後乾燥した。塗膜厚さは10μ程度であつた。

これを射出成形金型に入れてポリプロピレンを射出成形し、第1図に示す形状のポリプロピレン容器を成形した。

電極端子は接着力に優れ長期間食塩溶液を入れても水のしみ出しはみられなかつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例6によつて得られたポリプロピレン製容器

1：容器

2：金属体

第1図

